

文章编号: 1006-9941(2013)01-0012-04

# [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]催化 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 硝化 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物

赵晓锋, 成健, 刘祖亮

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 制备了 1-磺酸丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 离子液体, 以 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 作为催化剂, 应用于 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/有机溶剂硝化 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物合成 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物 (LLM-105)。通过 <sup>1</sup>H NMR, IR 和 MS 对 LLM-105 及其中间体的结构进行了表征。研究了在 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 催化条件下, 反应溶剂、催化剂用量、反应温度和反应时间对 LLM-105 收率的影响, 结果表明最佳反应条件为: 采用 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 为反应溶剂, 反应温度为 55 °C, 反应时间为 6 h, LLM-105 的收率为 72.2%。研究了 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 的循环使用性能。结果表明, 平行实验 5 次, 平均收率 71.7%, 具有较好的可再生利用性。

**关键词:** 有机化学; 五氧化二氮; 硝化; 催化; 1-磺酸丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]; 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物; 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物 (LLM-105)

中图分类号: TJ55; O626

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.003

## 1 引言

室温离子液体作为一类环境友好的绿色溶剂和催化剂, 已广泛用于催化或非催化反应中<sup>[1-5]</sup>。酸功能化离子液体可根据反应的需要来改变和修饰离子液体阴、阳离子, 使其具有酸性可调变性。酸性功能化离子液体应用于硝化反应有较好的催化活性<sup>[6-7]</sup>。

目前 LLM-105 的合成方法是以 2,6-二氯吡嗪为原料, 通过甲氧基化、硝化、胺化和氮氧化四步反应制备 LLM-105, 总收率为 50% 左右<sup>[8]</sup>, 上述方法总收率较低, 而且氧化反应采用三氟乙酸对环境危害较大。为了更好地解决上述问题, 本课题组合成了 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] (1-磺酸丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐) 功能化室温离子液体, 结合酸功能化离子液体和 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/有机溶剂在硝化反应中的优点, 研究了 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 催化条件下, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/有机溶剂硝化 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物合成 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物 (LLM-105) 的反应。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

2,6-二氨基吡嗪按文献[9]制备; 乙酸酐、乙醇、过一硫酸氢钾复合盐、无水硫酸钠、五氧化二磷及 N-甲基咪唑、98% 浓硝酸、浓硫酸 (95% ~ 98%)、甲苯、乙醚、四氯化碳、三氯甲烷、二氯甲烷及硝基甲烷均为分析纯; 1,3-丙烷磺酸内酯, 工业品。

Bruker-Avance DRX 500 MHz 核磁共振仪 (瑞士)、Finngan TSQ Quantum Ultra AM 型液-质联用光谱仪 (美国)、Nicolet IS-10 型傅立叶变换红外光谱仪 (美国)、Mel-Temp 熔点仪 (美国)。

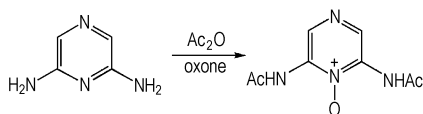
### 2.2 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物的合成 (Scheme 1)

将 4.1 g (41 mmol) 乙酸酐加入到 1.1 g (10 mmol) 2,6-二氨基吡嗪中, 50 °C 反应 3 h, 冷却至室温, 加入 30 mL 乙醇, 剧烈搅拌, 缓慢滴加含有过一硫酸氢钾复合盐 21.5 g (35 mmol) 的水溶液 35 mL, 滴加完毕继续搅拌 1 h, 升温至 40 °C 反应 4.5 h, 减压浓缩, 残留物用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取三次 (50 mL × 3), 合并有机相, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 减压浓缩得白色固体 1.9 g, 收率 91%。m. p. 273 ~ 274 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz), δ: 2.29 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 9.09 (s, 2H, CH), 10.58 (s, 2H, NH); IR (KBr) ν: 3269, 1688, 1570, 1340, 1277, 962, 861 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS, m/z: 211 [M+H]<sup>+</sup>。

收稿日期: 2012-03-30; 修回日期: 2012-05-20

作者简介: 赵晓锋 (1983 -), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: zhaoxiaofeng1983@163.com

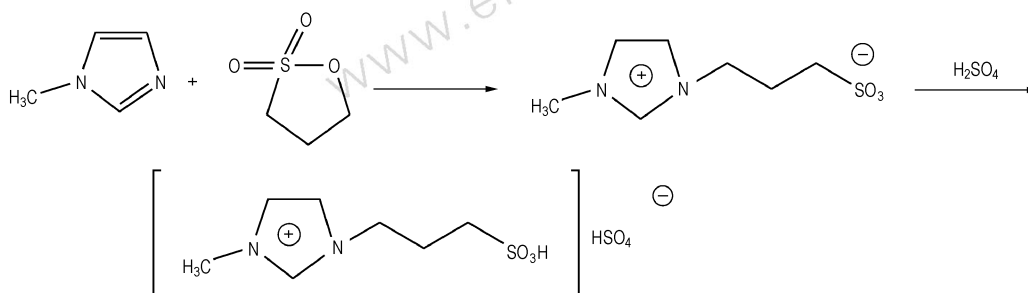
通讯联系人: 刘祖亮 (1951 -), 男, 教授, 主要从事含能材料和精细化工中间体的研究。e-mail: liuzl@mail.njust.edu.cn



Scheme 1 Synthesis of DAPO

### 2.3 1-磺酸丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 的合成 (Scheme 2)

将 1,3-丙烷磺酸内酯溶于甲苯中,缓慢滴加等量的 *N*-甲基咪唑,在 80 °C 下搅拌反应 2 h,析出白色沉

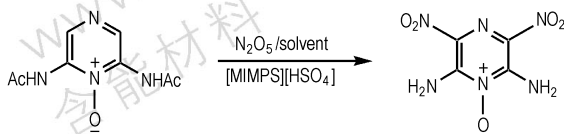
Scheme 2 Synthesis of [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]

### 2.4 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的制备<sup>[10]</sup>

将过量的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 加入冰盐浴冷却下的发烟硝酸中,然后在臭氧的氧气流中缓慢蒸馏出反应瓶中的混合物。所得产品为白色固体,低温下保存备用。

### 2.5 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物 (LLM-105) 的合成 (Scheme 3)

取 3.2 g 新制备的 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和一定量的离子液体 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 溶于 30 mL 有机溶剂中,配置成 30 mL 浓度为 1 mol · L<sup>-1</sup> 的 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / 有机溶剂的溶液。冰盐浴控制反应温度在 0 ~ 5 °C 左右,加入 2.1 g 2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物,然后升至一定温度反应,反应完成后将混合物倒入热水中,搅拌 1 h,有黄色沉淀析出,抽滤,蒸馏水洗涤沉淀,干燥得黄色固体 LLM-105。m. p. > 300 °C; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz), δ: 8.78 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 9.06 (s, 2H, NH<sub>2</sub>); IR (KBr) ν: 3431, 3404, 3282, 3226, 1647, 1566, 1336, 816 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS, *m/z*: 215 [M - H]<sup>-</sup>。



Scheme 3 Synthesis of LLM-105

淀,过滤,用乙醚洗涤后 90 °C 真空干燥,得到 [MIMPS](1-磺酸丙基-3-甲基咪唑盐)。

将 [MIMPS] 溶于水,然后搅拌滴加等物质的量的浓硫酸,升温至 80 °C 反应 5 h,110 °C 真空干燥得到 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O), δ: 2.03 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.64 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.62 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.12 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.17 (d, 1H, CH), 7.24 (d, 1H, CH), 8.51 (s, 1H, CH); IR (KBr) ν: 3438, 3154, 2970, 1725, 1658, 1576, 1230, 835, 584 cm<sup>-1</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应溶剂对 LLM-105 收率的影响

采用酸性功能化离子液体 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 为催化剂,可以促进 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 向 NO<sub>2</sub><sup>+</sup> 的转化,从而提高硝化能力。本试验首先考察了 CCl<sub>4</sub>、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CHCl<sub>3</sub>、THF 和 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 四种溶剂对 LLM-105 收率的影响,结果见表 1。

表 1 反应溶剂对 LLM-105 收率的影响

Table 1 Effect of reaction solvent on the yield of LLM-105

solvent	yield of LLM-105 / %	
	no catalyst	[MIMPS][HSO <sub>4</sub> ] catalyst
CCl <sub>4</sub>	44.3	55.7
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	48.2	57.9
THF	53.4	59.1
CHCl <sub>3</sub>	53.6	60.8
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	63.7	72.2

Note: Reaction condition: N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30 mmol, solvent 30 mL, 2,6-diacetyl-amido-pyrimidine-1-oxide 10 mmol, [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 10 mmol, time 6 h, 55 °C.

实验结果表明,对于同种溶剂,在 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 催化的条件下 LLM-105 的收率提高了 9% 左右,说明 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 促进了 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 电离为 NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, 提高了反

应体系的硝化能力,从而提高了 LLM-105 的收率;而对于不同种溶剂,溶剂的极性对 LLM-105 收率影响较大。本实验使用的溶剂极性  $\text{CCl}_4 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{THF} < \text{CHCl}_3 < \text{CH}_3\text{NO}_2$ ,随着溶剂极性的增强,硝化产物的收率呈升高趋势;采用  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  作为溶剂时收率最高,这是由于  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  极性最强,而且  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  中的硝基对于  $\alpha$  氢具有一定的活化作用,使  $\alpha$  氢具有一定的酸性,促进了反应的进行。因此,选取  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  为反应溶剂。

### 3.2 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]用量对 LLM-105 收率的影响

研究了 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]用量对 LLM-105 收率的影响,结果见表 2。

表 2 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]用量对 LLM-105 收率的影响

Table 2 Effect of amount of [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] on the yield of LLM-105

amount of [MIMPS][HSO <sub>4</sub> ]/g	yield of LLM-105/%
0	63.7
2	69.2
3	72.2
5	68.9
8	65.4

Note: Reaction condition:  $\text{N}_2\text{O}_5$  30 mmol,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  30 mL, 2,6-diacet-amido-pyrazine-1-oxide 10 mmol, [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 10 mmol, time 6 h, 55 °C.

实验结果表明,随着 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 的用量的增加,LLM-105 的收率有一定的提高。当催化剂用量为 3 g 时,LLM-105 的收率达到 72.2%,用量继续增加时,产物收率开始下降,可能是因为催化剂用量的增加稀释了反应物的浓度所致。因此,选取 3 g 为最佳催化剂用量。

### 3.3 反应时间对 LLM-105 收率的影响

研究了反应时间对 LLM-105 收率的影响,结果见表 3。

表 3 反应时间对 LLM-105 收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on the yield of LLM-105

reaction time/h	yield of LLM-105/%	
	no catalyst	[MIMPS][HSO <sub>4</sub> ] catalyst
3	36.2	45.7
4	48.7	60.6
5	59.2	68.3
6	63.7	72.2
8	61.6	71.9
10	59.8	71.5

Note: Reaction condition:  $\text{N}_2\text{O}_5$  30 mmol,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  30 mL, 2,6-diacet-amido-pyrazine-1-oxide 10 mmol, [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 10 mmol, 55 °C.

实验结果表明,反应时间对 LLM-105 收率具有较大的影响。随着反应时间的增加,硝化收率逐渐增加,当硝化反应时间小于 3 h 时,硝化反应速率较低,2,6-二乙酰氨基吡嗪硝化不完全,即使有 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 催化,短时间内也无法反应完全。当硝化时间达到 6 h 以后,LLM-105 收率达到最高,继续延长反应时间,LLM-105 收率变化不大,说明反应时间达到 6 h 时,2,6-二乙酰氨基吡嗪-1-氧化物已经反应完全。因此,选取 6 h 为最佳反应时间。

### 3.4 反应温度对 LLM-105 收率的影响

在反应时间为 6 h, 反应溶剂为  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  的条件下,研究了在 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 催化条件下硝化反应温度对 LLM-105 收率的影响,反应结果见表 4。

表 4 反应温度对 LLM-105 收率的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on the yield of LLM-105

temperature /°C	yield of LLM-105/%	
	no catalyst	[MIMPS][HSO <sub>4</sub> ] catalyst
40	47.6	56.8
50	58.4	65.9
55	63.7	72.2
60	62.6	71.3
70	54.8	63.6
80	51.7	60.9

Note: Reaction condition:  $\text{N}_2\text{O}_5$  30 mmol,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  30 mL, 2,6-diacet-amido-pyrazine-1-oxide 10 mmol, [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 10 mmol, time 6 h.

范霍夫根据大量的实验数据总结出一条经验规律:温度每升高 10 K,反应速率近似增加 2~4 倍<sup>[11]</sup>。因此,温度对硝化反应速率有很大的影响,当反应温度较低时,即使在 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 催化下,硝化反应速率较低,原料反应不完全;升高温度可以有效的提高反应速率,从而提高了产物的收率。当反应温度超过 55 °C 以后,LLM-105 收率有所降低。这是因为当温度超过 55 °C 时, $\text{N}_2\text{O}_5$  可能发生了部分分解,并且发生了氧化等副反应,从而降低了 LLM-105 收率。因此,硝化反应温度应控制在 55 °C 左右。

### 3.5 离子液体的循环使用性能

催化材料的可再生利用性能是考察催化材料的一项重要的指标,硝化反应结束后,将分离出的离子液体用于下次硝化反应。重复实验 5 次,结果见表 5。

实验结果表明,平行实验 5 次,平均收率为 71.7%。LLM-105 的收率未见明显降低,[MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 作为催化剂应用于该反应可以重复使用,仍然保持良好的

催化活性。

表 5 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]重复使用对 LLM-105 收率的影响

Table 5 Effect of repeated use of [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] on the yield of LLM-105

recycle times	yield of LLM-105/%
1	72.2
2	72.1
3	71.8
4	71.5
5	70.9

Note: Reaction condition: N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 30 mmol, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 30 mL, 2,6-diacet-amido-pyrazine-1-oxide 10 mmol, [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] 10 mmol, 55 °C, time 6 h.

## 4 结 论

合成了 1-磺酸丙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]酸性功能化离子液体,其具有不挥发,无污染,催化活性高和可循环使用的优点。在 [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]催化的条件下,以 CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> 作为溶剂,催化剂用量 3 g,反应温度 55 °C,反应时间 6 h, LLM-105 的收率可达 72.2%。而且此方法没有使用硫酸和硝酸,避免了废酸污染,符合绿色化学发展方向,具有良好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] Leng Y, Wang J, Zhu D R, et al. Heteropolyanion-based ionic liquids: reaction-induced self-separation catalysts for esterification [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48, 48 :168 -171.

- [2] 吕早生,吕春绪. 绿色硝化技术在硝基氯苯合成中的应用[J]. 火炸药学报, 2000, 23(4): 29 - 30.  
Lü Zao-sheng, Lü Chun-xu. Synthesis of mononitrochlorobenzene by green nitration technology [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2000, 23(4): 29 - 30.
- [3] Prins R. Potential routes for the nitration of toluene and nitro toluene with solid acids [J]. *Catalysis Today*, 2000, 60: 275 - 287.
- [4] 邓友全. 离子液体-性质、制备与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [5] Qiao K, Hagiwara H, Yokoyama C. Acidic ionic liquid modified silica gel as novel solid catalysts for esterification and nitration reactions [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 246: 65 - 69.
- [6] 岳彩波,魏运洋,吕敏杰. Brønsted 酸性离子液体中芳烃硝化反应的研究[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 118 - 121.  
YUE Cai-bo, WEI Yun-yang, Lü Min-jie. Nitration of aromatic compounds in brønsted acidic ionic liquid [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(2): 118 - 121.
- [7] 刘丽荣, 职慧珍, 罗军, 等. 新型酸性离子液体催化下甲苯的选择性硝化[J]. 含能材料, 2009, 17(6): 717 - 721.  
LIU Li-rong, ZHI Hui-zhen, LUO Jun, et al. Selective nitration of toluene at presence of new acidic ionic liquids catalysts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 717 - 721.
- [8] 李海波,程碧波,李洪珍,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成[J]. 有机化学, 2007, 27(1): 112 - 115.  
LI Hai-bo, CHENG Bi-bo, LI Hong-zhen, et al. Synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007, 27(1): 112 - 115.
- [9] Alicea A L, Robert W R, Craig M R. An alternating π-stacked bis-dithiazolyl radical conductor [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7903 - 7914.
- [10] 蔡春,吕春绪. 五氧化二氮对一元取代苯的硝化研究[J]. 火炸药学报, 2000, 1: 125 - 127.  
CAI Chun, Lü Chun-xu. Investigation on nitration of monosubstituted benzene with nitrogen pentoxide [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2000, 1: 125 - 127.
- [11] 吕春绪. 硝酰阳离子理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006.

## Nitration of 2,6-Diacetamidopyrazine-1-oxide with N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyzed by [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]

ZHAO Xiao-feng, CHENG Jian, LIU Zu-liang

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Ionic liquid 1-sulfonicacidpropyl-3-methylimidazole hydrosulfate [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] was prepared as a catalyst to synthesize 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) from nitration of 2,6-diacetamido-pyrazine-1-oxide with N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/solvents. The structures of intermediates and LLM-105 were determined by <sup>1</sup>H NMR, IR and MS. The effects of reaction solvents, amount of [MIMPS][HSO<sub>4</sub>], reaction temperature, reaction time and repeated use of [MIMPS][HSO<sub>4</sub>] on the yield of LLM-105 were studied. Results show that the optimized reaction conditions are: CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> as solvent; reaction temperature 55 °C; reaction time 6 h. The yield of LLM-105 is 72.2%. The ionic liquid is suitable for repetition use.

**Key words:** organic chemistry; N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; nitration; catalyst; 1-sulfonicacidpropyl-3-methylimidazole [MIMPS][HSO<sub>4</sub>]; 2,6-diacet-amido-pyrazine-1-oxide; 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105)

CLC number: TJ55; O626

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.003